

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330665

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-156074

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 大角 孝一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 寺岡 恒

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性顔料インク、これを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 長期保存安定性に優れ、特にインクジェット記録の場合にノズル詰まりが起らず、休止後の吐出安定性に優れた水性顔料インクの提供、優れた品位の堅牢性が良好な画像を安定して記録し得る記録方法及び記録装置の提供。

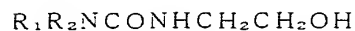
【解決手段】 カーボンブラックの表面に少なくとも1種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックからなる色材と、下記一般式で表わされる保湿剤と、水と水溶性有機溶剤とからなる水性媒体とを有することを特徴とする水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置。

$$R_1R_2NCONHCH_2CH_2OH$$

(但し R_1 、 R_2 は水素又は $C_nH_{2n}OH$ ($n=2$ 又は 3) を表わし、 R_1 、 R_2 は同時に水素ではない)

【特許請求の範囲】

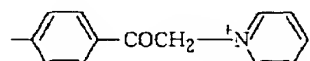
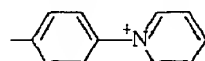
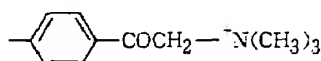
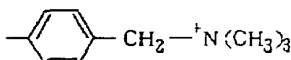
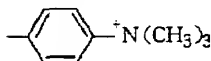
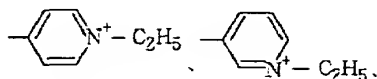
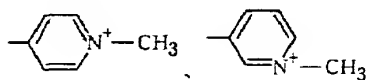
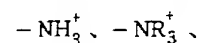
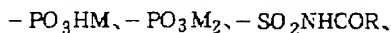
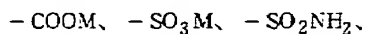
【請求項1】 カーボンブラックの表面に少なくとも1種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックからなる色材と、下記一般式で表わされる保湿剤と、水と水溶性有機溶剤とからなる水性媒体とを有することを特徴とする水性顔料インク。



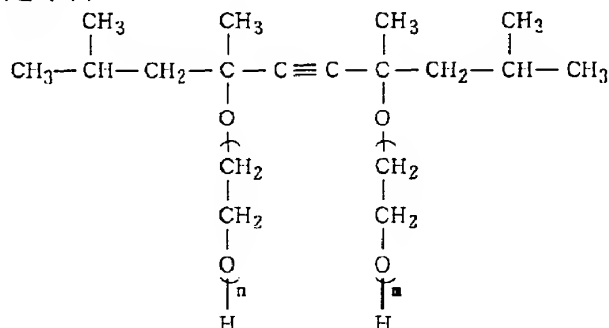
(但し、上記式中 R_1 、 R_2 は水素若しくは $C_nH_{2n}OH$ ($n=2$ 又は 3)を表わし、 R_1 、 R_2 は同時に水素ではない。)

【請求項2】 親水性基が、下記に示す親水性基の中から選択される少なくとも1種であり、更に他の原子団が炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基である請求項1に記載の水性顔料インク。

【化1】



構造式(4)



(但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)

【請求項3】 親水性基が、塩基性基である請求項1に記載の水性顔料インク。

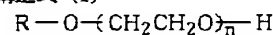
【請求項4】 保湿剤の含有量が、水性顔料インク全量に対して1～30重量%である請求項1に記載の水性顔料インク。

【請求項5】 保湿剤の含有量が、水性顔料インク全量に対して1～10重量%である請求項1に記載の水性顔料インク。

【請求項6】 更に、下記構造式(1)～(4)で表わされるいずれかの界面活性剤を含む請求項1～請求項5のいずれかに記載の水性顔料インク。

【化2】

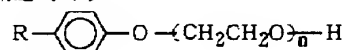
構造式(1)



(但し、上記構造式(1)中、Rはアルキル基を表わし、nは整数を表わす。)

【化3】

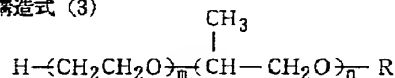
構造式(2)



(但し、上記構造式(2)中、Rはアルキル基を表わし、nは整数を表わす。)

【化4】

構造式(3)



(但し、上記構造式(3)中、Rは水素原子又はアルキル基を表わし、m及びnは、夫々整数を表わす。)

【化5】

(但し、上記構造式(4)中、 m 及び n は、夫々整数を表わす。)

【請求項7】 界面活性剤の含有量が、水性顔料インク全量に対して0.01～5、0重量%である請求項6に記載の水性顔料インク。

【請求項8】 界面活性剤の含有量が、水性顔料インク全量に対して0.1～0.3重量%である請求項6に記載の水性顔料インク。

【請求項9】 インクにエネルギーを与えて、インクをインク滴として飛翔させて記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクが請求項1～請求項8のいずれかに記載の水性顔料インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項10】 エネルギーが、熱エネルギーである請求項9に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】 エネルギーが、力学的エネルギーである請求項9に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、上記インクが請求項1～請求項8のいずれかに記載の水性顔料インクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項13】 インクを収容したタンク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、上記インクが請求項1～請求項8のいずれかに記載の水性顔料インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項14】 インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項1～請求項8のいずれかに記載の水性顔料インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項15】 インクを収容したタンク収容部を備えたインクカートリッジと、インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるための記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項1～請求項8のいずれかに記載の水性顔料インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項16】 インクカートリッジに収容したインクを記録ヘッド部に対して供給するインク供給部を有する請求項15に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性顔料インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関し、更に詳しくは、インクジェット記録に適したカーボンブラックを色材として用いた水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷インクの黒色着色剤として、耐水性や耐光性等の堅牢性に優れたカーボンブラックが広く用いられているが、カーボンブラックを水性インクの色材として用いるためには、水性媒体中にカーボンブラックを安定して分散させることが要求される。一般的に、カーボンブラックは分散性がよくないため、均一分散系を得るために、分散剤を添加してカーボンブラックを水性媒体中に分散させる方法がとられている。しかしながら、この分散剤を使用する方法によっても十分に満足し得る分散性が得られず、このため特に、カーボンブラックを分散させたインクでは長期保存安定性に劣るという問題があった。

【0003】一方、一般に、インクをインクジェット記録用に用いる場合には、インクがインクジェット記録ヘッドの微細な先端から安定な液滴となって吐出されることが要求されるため、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によってインクの固化等が発生しないことが必要となる。しかしながら、上記した分散剤が含有されたインクをインクジェット記録に用いた場合には、分散剤を形成している樹脂がオリフィス等に付着した後、再溶解されずに、目詰まりや液滴の不吐出等が生じる場合がある。又、分散剤を含む水性顔料インクは粘稠であり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗を起こし、吐出が不安定になり、スムーズな記録が困難になるという問題があった。

【0004】これに対して、上記の問題を解決するために、特開平5-186704号公報や特開平8-3498号公報で述べられているように、カーボンの表面に水溶性基を導入することによって、分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型カーボンブラックが開発されている。しかしながら、インクジェット記録用インクとして自己分散型カーボンブラックを用いた分散剤を使用しない水性顔料インクを使用した場合にも、空白のある文書や画像の印字中に、空白に対応するノズルに印字の休止期間ができた場合には、再開時の最初の吐出が乱れたり、不吐出になってしまうという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記したような従来の問題を解決し、長期の保存安定性に優れ、特にインクジェット記録に用いた場合にノズル詰まりが起らず、又、休止後の吐出安定性(以下、「間欠吐出安定性」とも呼ぶ)に優れた水性顔料インクを提供し、優れた品位の堅牢性に優れた画像を安定して記録し得るインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、カーボンブラックの表面に少なくとも1種の親水性基が直接若しくは他

の原子団を介して結合された分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型カーボンブラックからなる色材と、下記一般式で表わされる保湿剤と、水と水溶性有機溶剤とからなる水性媒体とを有することを特徴とする水性顔料インク、



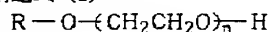
(但し、上記式中 R_1 、 R_2 は水素若しくは $C_nH_{2n}OH$ ($n=2$ 又は 3)を表わし、 R_1 、 R_2 は同時に水素ではない。)

より好ましくは、更に、下記構造式(1)～(4)で表わされる界面活性剤のいずれかを含有する水溶性顔料インク、これらを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置である。

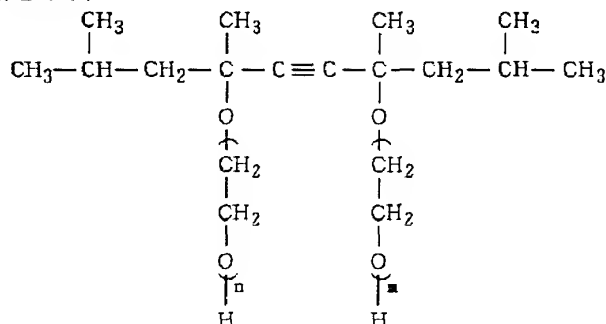
【0007】

【化6】

構造式(1)



構造式(4)



(但し、上記構造式(4)中、 m 及び n は、夫々整数を表わす。)

【0008】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をより詳細に説明する。本発明の顔料インクは、少なくとも色材と水性媒体と保湿剤とからなり、更に好ましくは、これに特定の界面活性剤を添加したインクの態様である。以下、本発明の顔料インクを構成する材料について夫々説明する。先ず、色材としては、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を介して結合した分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型カーボンブラックを用いる。この結果、従来のインクの様

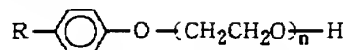
に、カーボンブラックを分散させるための分散剤が不要となる。本発明で使用する自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。

【0009】アニオン性に帯電したカーボンブラック表面に結合されている親水性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ (但し、式中の M は水素原

(但し、上記構造式(1)中、 R はアルキル基を表わし、 n は整数を表わす。)

【化7】

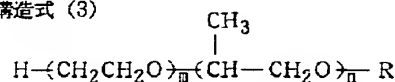
構造式(2)



(但し、上記構造式(2)中、 R はアルキル基を表わし、 n は整数を表わす。)

【化8】

構造式(3)



(但し、上記構造式(3)中、 R は水素原子又はアルキル基を表わし、 m 及び n は整数を表わす。)

【化9】

子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、 R は炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)等が挙げられる。本発明においては、これらの中で、特に、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ がカーボンブラック表面に結合されたものを用いることが好ましい。

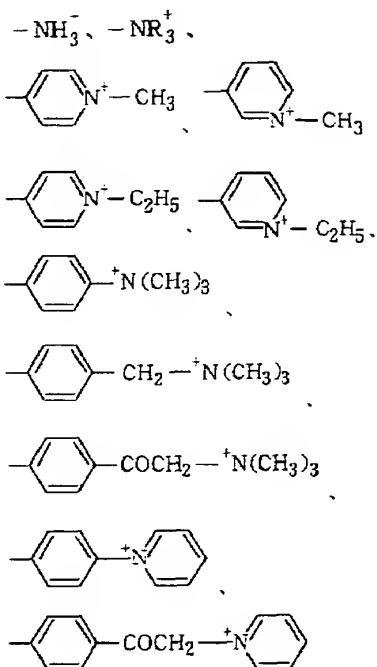
【0010】又、上記親水性基中の「 M 」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。アニオン性に帯電したカーボンブラックを得る方法としては、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0011】カチオン性に帯電したカーボンブラック表面に結合されている親水性基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、より好ましくは、下記に挙げる第4級アンモニウム基が挙げられ、本発明においては、これらのいずれかがカーボンブラック表面に結合さ

れたものが色材として好ましく使用される。

【0012】

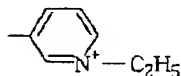
【化10】



【0013】上記した様な親水基が結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法としては、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジウムブロマイドで処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されない。

【0014】

【化11】



【0015】又、本発明においては、上記に挙げた様な親水性基が、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。上記した親水性基が他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOM}$ 、 $-\text{PhSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_3^+$ 等が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されない。

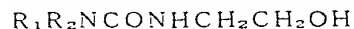
【0016】本発明の水性顔料インクに用いる自己分散型カーボンブラックは、カーボンブラック表面の親水性基によってカチオン性もしくはアニオン性に帯電しており、そのイオンの反発によって水分散性を有し、又、その親水性基により親水性も向上している。そのため、長期間放置されても、顔料の粒径や粘度が増大したりする

ことなく水性媒体中に安定して分散された水性顔料インクが得られる。

【0017】又、本発明において、上記した自己分散型カーボンブラックは、1種類に限定されるものではなく、2種以上を混合して使用して色調を調整してもよい。又、本発明の顔料インク中における自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全重量に対して、好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲とする。更に、自己分散型カーボンブラックに加えて染料を使用してインクの色調を調整してもよい。

【0018】本発明の顔料インクは、上記した色材として用いる自己分散型カーボンブラックと共に、特定の保湿剤が含有されていることを特徴とする。即ち、従来のインクジェット記録用インクでは、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によるインクの固化を防止し、ノズルの目詰りやインクの不吐出の発生を防止する目的で、インク中に保湿剤として尿素を添加することが行われている。しかしながら、自己分散型カーボンブラックを用いた水性顔料インク中に尿素を添加すると、間欠吐出安定性が悪化し、円滑なインクジェット記録が行われないことがあるという問題が生じることがわかった。これに対し、本発明者らが、自己分散型カーボンブラックとの相性がよく、且つ、自己分散型カーボンブラックを含有した水性顔料インクの間欠吐出安定性を向上し得る保湿剤について鋭意研究した結果、下記の一般式で表わされる保湿剤を使用すれば、ノズルの目詰りの防止、吐出安定性の向上、特に間欠吐出安定性を格段に向上させることができることがわかった。

【0019】本発明の水性顔料インクに用いられる保湿剤としては、下記一般式で表わされる化合物を用いる。



(但し、上記式中 R_1 、 R_2 は水素若しくは $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ ($n=2$ 又は 3)を表わし、 R_1 、 R_2 は同時に水素ではない。)

上記一般式で表わされる化合物としては、具体的に、例えば、1,3-ビス-(βヒドロキシエチル)尿素、1-モノ-(γヒドロキシプロピル)-3-モノ-(βヒドロキシエチル)尿素、1,1,3-トリ-(βヒドロキシエチル)尿素、1-モノ-(γヒドロキシプロピル)-1,3-ビス-(βヒドロキシエチル)尿素等が挙げられる。又、上記の様な保湿剤の含有量としては、水性顔料インク全量に対して、好ましくは1~30重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲とする。

【0020】本発明の水性顔料インクにおいては、上記した保湿剤に加えて更に特定の界面活性剤を含有させると、より吐出安定性の向上、インクの被記録媒体への定着性の向上が図られる。本発明の水性顔料インクに含有させる界面活性剤としては、具体的には、例えば、テトラデシル硫酸ナトリウム等の第4級アンモニウム塩等の

カチオン界面活性剤や、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物 ($n=11$)、ノニルフェノールエチレンオキシド付加物 ($n=11$)、アセチレングリコールエチレンオキシド付加物等のノニオン性の界面活性剤を用いる。

【0021】本発明の水溶性顔料インクはブラックであるが、このブラックインクを他の有彩色のカラーインクと組み合わせて用い、カラー画像を形成する場合がある。この場合に使用されるカラーインクは、2色間の境界滲み、所謂、ブリードを防止するために界面活性剤が含有されており、普通紙等の被記録材への浸透性の高い、表面張力が低いものが多い。そして、この表面張力が低いカラーインクと、本発明で使用するような表面張力の高いブラックインクが隣接すると、ブラックインクの隣接界面に色材が少ない領域が生じてしまい、「白もや」と呼ばれる現象が発生する場合がある。これに対し、本発明の水溶性顔料インクの態様を、インク中に上記した界面活性剤を添加したものとすると、隣接界面におけるインクの移動が有効に抑制される為、ブラックインクとカラーインクとの境界部において発生する白もやが防止される。特に、白もや防止を目的とする場合には、ノニオン界面活性剤を添加することが好ましい。

【0022】本発明の水溶性顔料インクにおいて、上記した界面活性剤を添加する場合の含有量としては、水性顔料インク全量に対して、好ましくは0.01~5.0重量%、より好ましくは0.1~0.3重量%の範囲とすることが望ましい。0.01重量%未満では、一般に被記録材に対する浸透性が少な過ぎて、インクの被記録材に対する定着性の向上、更には、インクの吐出安定性の向上や白もや防止の効果が得られにくい。一方、5重量%より多いと、印字した際の印字品位が悪くなり、インクとして適さない場合がある。又、本発明の水溶性顔料インクをインクジェット記録に用いる場合には、インクの表面張力が、30dyne/cm以上になるように、界面活性剤の添加量を決定することが望ましい。インクジェット記録方式において、インクの表面張力が30dyne/cmよりも低い場合には、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等が生じる恐れがある。

【0023】本発明の水溶性顔料インクに含まれる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒からなるが、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましく、又、水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

【0024】本発明で使用する水溶性有機溶剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコ

ール、 n -ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、 N -メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0025】本発明の水溶性顔料インク中に含有される上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、インク全重量に対して、好ましくは3~50重量%の範囲である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全重量に対して、好ましくは50~95重量%の範囲である。又、本発明の水溶性顔料インクは、所望の物性値を有するインクとするために、上記した成分の他に必要に応じて、消泡剤、防腐剤、防カビ剤等を添加することができ、更に、市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【0026】以上のように本発明の水溶性顔料インクは、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させて液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の水溶性顔料インクは特に好適である。

【0027】次に、上記した本発明の水溶性顔料インクを用いて記録を行うのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。まず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1及び図2に示す。図1は、インク流

路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断断面図である。ヘッド13はインクを通ずる流路（ノズル）14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、 HfB_2 、 TaN 、 $TaAl$ 等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

【0028】上記ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同一ような発熱ヘッド28を接着して作られている。

【0029】図4に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0030】62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

【0031】65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これ

によりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0032】51は被記録材を挿入するための紙給部、52は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行につれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド65が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。

【0033】尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0034】図5は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にする。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0035】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すようなそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収容されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は図4に示す記録ヘッド65に換えて用いられるものであって、キャリッジ66に

対して着脱自在になっている。

【0036】次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図7に示す。

【0037】ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素子83と、オリフィスプレート81、振動板82等を指示固定するための基板84とから構成されている。

【0038】図7において、インク流路80は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口85が形成され、振動板82はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板を変形させ、インク流路80内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリ*

・顔料分散液1	30部
・1, 3-ビス-(βヒドロキシエチル) 尿素	6部
・イソプロピルアルコール	4部
・グリセリン	6部
・ジエチレングリコール	6部
・水	48部

【0042】実施例2

（インク2の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3、0μmのマイクロフィルタ※

・顔料分散液1	30部
・1-モノ-(γヒドロキシプロピル)-3-モノ-(βヒドロキシエチル) 尿素	6部
・アセチレングリコールエチレンオキシド付加物（商品名：アセチレノールEH、川研ファインケミカル製）	0.15部
・グリセリン	5部
・ジエチレングリコール	5部
・水	53.85部

【0043】実施例3

（顔料分散液2の作製）表面積が230m²/gでDBP吸油量が70m²/gのカーボンブラック10gと、3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイド3、06gとを水72gによく混合した後、これに硝酸1、6

*フィスプレート81の吐出口85より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは、図4に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

【0039】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0040】実施例1

（顔料分散液1の作製）市販の酸性カーボンブラック「MA-77」（pH3、三菱化学（株）製）300gを水1,000mlによく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、100～105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2（アドバンティス社製）で濾過して、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水3,000mlに再分散して、電導度0.2μsまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液（pH=8～10）を顔料濃度10重量%に濃縮した。以上の方法により、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合された、アニオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液1を得た。

【0041】（インク1の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3、0μmのマイクロフィルタ（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク1を調製した。

※（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク2を調製した。

2gを滴下して70℃で攪拌した。数分後、5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2（アドバンティス社製）で濾過して、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを、水3、0

0.0 ml に再分散して、電導度 0.2 μ S まで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度 10 重量%に濃縮した。以上の方法により、カーボンブラックの表面に下記の親水性基が結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液 2 を得た。

【化 12】

・顔料分散液 2	30 部
・1, 3-ビス(β-ヒドロキシエチル)尿素	5 部
・イソプロピルアルコール	3 部
・グリセリン	6 部
・チオジグリコール	6 部
・水	50 部

【0045】実施例 4

(インク 4 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ*

・顔料分散液 2	30 部
・1, 3-ビス(β-ヒドロキシエチル)尿素	5 部
・テトラデシル硫酸ナトリウム	0.1 部
・グリセリン	4 部
・チオジグリコール	4 部
・水	56.9 部

*ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 4 を調製した。

【0046】比較例 1

(インク 5 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ※

・顔料分散液 1	30 部
・イソプロピルアルコール	4 部
・グリセリン	6 部
・ジエチレングリコール	6 部
・水	54 部

※ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 5 を調製した。

【0047】比較例 2

(インク 6 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ★

・顔料分散液 1	30 部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物(商品名:アセチレノール EH、川研ファインケミカル製)	0.15 部
・グリセリン	5 部
・ジエチレングリコール	5 部
・水	59.85 部

★ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 6 を調製した。

【0048】比較例 3

(インク 7 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ☆

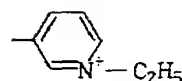
・顔料分散液 2	30 部
・イソプロピルアルコール	3 部
・グリセリン	6 部
・チオジグリコール	6 部
・水	55 部

40 ☆ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 7 を調製した。

【0049】比較例 4

(インク 8 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ 50

ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 8 を調製した。



【0044】(インク 3 の作製) 以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 3.0 μ m のマイクロフィルタ(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク 3 を調製した。

17

- ・顔料分散液2
- ・テトラデシル硫酸ナトリウム
- ・グリセリン
- ・チオジグリコール
- ・水

【0050】比較例5

(インク9の作製)以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルタ*

- ・顔料分散液1
- ・尿素
- ・イソプロピルアルコール
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・水

【0051】比較例6

(インク10の作製)以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルタ※

- ・顔料分散液1
- ・尿素
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物(商品名:アセチレノールEH、川研ファインケミカル製)
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・水

【0052】比較例7

(インク11の作製)以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルタ★

- ・顔料分散液2
- ・尿素
- ・イソプロピルアルコール
- ・グリセリン
- ・チオジグリコール
- ・水

【0053】比較例8

(インク12の作製)以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルタ☆

- ・顔料分散液2
- ・尿素
- ・テトラデシル硫酸ナトリウム
- ・グリセリン
- ・チオジグリコール
- ・水

【0054】表1に実施例及び比較例のブラックインクの主な組成をまとめて示した。

18

- 30部
- 0.1部
- 4部
- 4部
- 61.9部

*ー(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク9を調製した。

- 30部
- 6部
- 4部
- 6部
- 6部
- 48部

※ター(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク10を調製した。

- 30部
- 6部
- 0.15部
- 5部
- 5部
- 53.85部

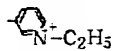
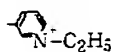
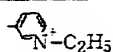
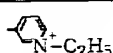
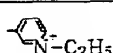
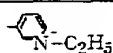
★ター(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク11を調製した。

- 30部
- 5部
- 3部
- 6部
- 6部
- 50部

☆ター(富士写真フィルム製)にて加圧濾過してインク12を調製した。

- 30部
- 5部
- 0.1部
- 4部
- 4部
- 56.9部

【表1】表1:実施例及び比較例の水性顔料インクの組成

	自己分散型カーボンブラック表面の親水性基	保湿剤	界面活性剤
実施例1	-COONa	1, 3-ビス-(βヒドロキシエチル) 尿素	なし
実施例2	-COONa	1-モノ-(γヒドロキシプロピル)-3-モノ-(βヒドロキシエチル) 尿素	アセチレノールEH
実施例3	 -C ₂ H ₅	1, 3-ビス-(βヒドロキシエチル) 尿素	なし
実施例4	 -C ₂ H ₅	1, 3-ビス-(βヒドロキシエチル) 尿素	テトラデシル硫酸ナトリウム
比較例1	-COONa	なし	なし
比較例2	-COONa	なし	アセチレノールEH
比較例3	 -C ₂ H ₅	なし	なし
比較例4	 -C ₂ H ₅	なし	テトラデシル硫酸ナトリウム
比較例5	-COONa	尿素	なし
比較例6	-COONa	尿素	アセチレノールEH
比較例7	 -C ₂ H ₅	尿素	なし
比較例8	 -C ₂ H ₅	尿素	テトラデシル硫酸ナトリウム

【0055】〔評価〕上記の実施例1～4及び比較例1～8のインク1～12を用いて、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJC-4000（キヤノン製）を用いて下記評価を行った。その結果を表2に示す。

【0056】（1）間欠吐出の安定性

①10秒間連続吐出→②一定時間休止→③連続吐出
上記の間欠動作を行った場合、③の最初の吐出で吐出方向の乱れが発生するかどうかは②の休止時間で決まるので、この時間を段階的に変えることにより間欠吐出の安定性を測定し、以下の基準で評価した。尚、評価は環境温度5℃で湿度10%で行った。

- ◎：31秒以上休止しても安定に吐出した。
○：21～30秒休止しても安定に吐出した。
△：11～20秒休止しても安定に吐出した。
×：10秒以下の休止時間でしか安定吐出しなかった。

【0057】（2）保存安定性

100mlのインクを100mlのショット社製のガラス瓶に入れ、60℃の恒温槽に3ヶ月放置した後、瓶の蓋を下にして立たせ、瓶の底の付着物（ブツ）の量及び大きさを目視にて以下の基準で評価した。

- ◎：全くブツが発生しない。
○：わずかにブツ（小）発生。
△：わずかにブツ（中）発生。

×：多量にブツ発生。

【0058】

【表2】表2：実施例1～4及び比較例1～8の評価結果

	間欠吐出の安定性	保存安定性
実施例1	○	○
実施例2	◎	○
実施例3	○	○
実施例4	◎	○
比較例1	×	△
比較例2	△	△
比較例3	×	△
比較例4	△	△
比較例5	△	×
比較例6	○	×
比較例7	△	×
比較例8	○	×

【0059】実施例5及び比較例9

実施例2で作製した黒色インク2を使用し、この黒色インク2を下記のカラーインクとを組み合わせ、実施例5で使用するインクセットを作製した。同様に比較例1

で作製した黒色インクと、下記カラーインクとを組み
合わせて、比較例 9 で使用するインクセットを作製し * た。

【0060】

(イエローインク Y)

・ C. I. ダイレクトイエロー 8 6	3 部
・ ジェチレングリコール	1 0 部
・ イソプロピルアルコール	2 部
・ 尿素	5 部
・ アセチレノール E H (商品名、川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	7 9 部

【0061】

10

(マゼンタインク M)

・ C. I. アシッドレッド 2 8 9	3 部
・ ジェチレングリコール	1 0 部
・ イソプロピルアルコール	2 部
・ 尿素	5 部
・ アセチレノール E H (商品名、川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	7 9 部

【0062】

(シアンインク C)

・ C. I. ダイレクトブルー 1 9 9	3 部
・ ジェチレングリコール	1 0 部
・ イソプロピルアルコール	2 部
・ 尿素	5 部
・ アセチレノール E H (商品名、川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	7 9 部

【0063】上記で得られたインクセットを、記録信号
に応じて熱エネルギーをインクに付与することによりイン
クを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有
するインクジェット記録装置 B J C - 4 0 0 0 (キヤノ
ン社製) に搭載し、夫々カラー画像を形成した。形成さ
れたカラー画像を目視によって観察し、黒色画像領域と
カラー画像領域との境界部における黒色画像領域の色抜
け、所謂「白もや」の発生を下記の基準で評価した。そ
の結果を表 3 に示す。

(評価基準)

○：カラー領域との境界部における黒色領域の白もやが
目立たない。

△：カラー領域との境界部における黒色領域の白もやが
あまり目立たない。

×：カラー領域との境界部における黒色領域の白もやが
目立つ。

【0064】

【表 3】表 3：実施例 5 及び比較例 9 の評価結果

	白もやの発生
実施例 5	○
比較例 9	×

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

長期保存安定性、間欠吐出の安定性、ノズルの目詰まり
防止性に優れた水性顔料インクが提供される。又、本発
明によれば、更なる間欠吐出の安定性の向上、白もや防
止に優れた水性顔料インクが提供され、画像濃度の高い
優れた品位の、耐光性や耐水性等の堅牢性の高い画像を
安定して記録し得るインクジェット記録方法及びインク
ジェット記録装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す
縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す
横断面図である。

【図 3】図 1 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外
観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視
図である。

【図 5】インクカートリッジの一例を示す縦断面図であ
る。

【図 6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図 7】インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す
概略断面図である。

【符号の説明】

1 3：ヘッド

1 4：インク溝

1 5：発熱ヘッド

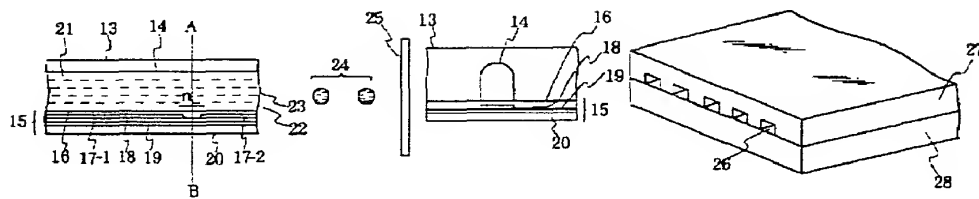
16: 保護膜
 17-1、17-2: 電極
 18: 発熱抵抗体層
 19: 蓄熱層
 20: 基板
 21: インク
 22: 吐出オリフィス (微細孔)
 23: メニスカス
 24: インク小滴
 25: 被記録材
 26: マルチ溝
 27: ガラス板
 28: 発熱ヘッド
 40: インク袋
 42: 栓
 44: インク吸収体
 45: インクカートリッジ
 51: 給紙部
 52: 紙送りローラー

53: 排紙ローラー
 61: ブレード
 62: キャップ
 63: インク吸収体
 64: 吐出回復部
 65: 記録ヘッド
 66: キャリッジ
 67: ガイド軸
 68: モーター
 69: ベルト
 70: 記録ユニット
 71: ヘッド部
 72: 大気連通口
 80: インク流路
 81: オリフィスプレート
 82: 振動板
 83: 圧電素子
 84: 基板
 85: 吐出口

【図1】

【図2】

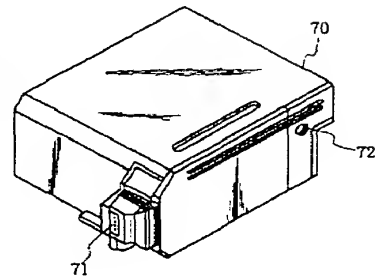
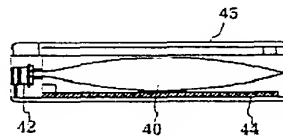
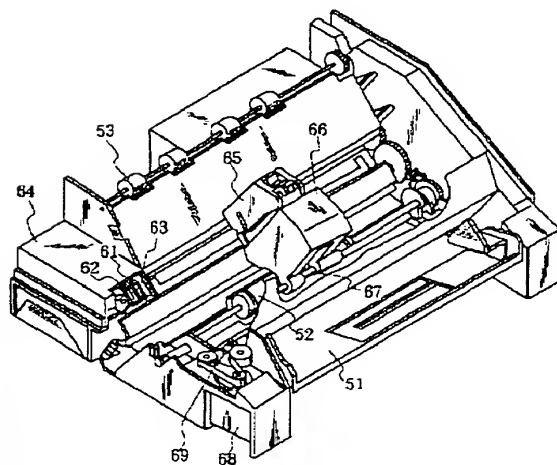
【図3】



【図4】

【図5】

【図6】



【図 7】

